

重铬酸铵和环四亚甲基四硝胺的热分解 ——Prout-Tompkins 效应研究

金韶华 薛明 松全才

(北京理工大学化工材料学院, 北京 100081)

摘要 重铬酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7]$ 和环四亚甲基四硝胺(HMX)受热分解时出现热迸裂, 其差热分析(DTA)曲线呈陡峭形。这种热迸裂使得分解动力学参量具有反常的数值, 该特性可能决定其某些特殊应用。

关键词 热分解 DTA $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ HMX

1 前言

早在本世纪40年代, Prout 和 Tompkins^[1]研究 NH_4MnO_4 热分解时就发现 NH_4MnO_4 受热后进裂, 热分解速率随时间变化明显加快, 甚至呈直线上升, 并认为这是典型的固相链锁反应的表现。其原因在于 NH_4MnO_4 晶体内富有大量晶体缺陷, 晶体本身又较脆, 后来的研究工作很少提及这种现象。在我们研究 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 和 HMX 热分解过程中也发现有类似现象。这种现象可能和物质特性有联系。本实验用 DTA 技术较详尽地研究了 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 和 HMX 的热分解。

2 实验部分

仪器: PCR-2 型差热分析仪。

样品: $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 化学纯, 8~10mg; HMX, 工业品, 4~6mg。

实验条件: 铝开口样品池, 不锈钢密封样品池。

3 结果和讨论

$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 是全息摄影材料的主要成分, 它的热分解特性及规律变化引人注目^[2]。利用差热分析技术研究该化合物热分解时, 发现在开口铝样品池中, $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 受热强烈迸裂, 飞散到样品池外, DTA 谱只出现仪器的基线, 如图1中曲线1所示; 使用密封式样品池^[3], 则抑制了 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的飞散, 这时样品分解的 DTA 曲线如图1中曲线2所示。由图看出, 当分解反应开始后, 分解速率(以 ΔT 表示)急剧上升, 瞬间即达到 DTA 曲线的

顶端, DTA 曲线峰顶温度 T_p 和反应开始温度 T_i 的差值 ΔT 只有 0.5°C , 表明了反应进行的快速程度。结合开口样品池内反应样品的迸裂、飞散和 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的 DTA 曲线的分析, 可认为它的热分解和 NH_4MnO_4 的热分解极其相似, 具有 Prout-Tompkins 效应特性。在工作中还研究了 UV 光和 Ar 离子激光照射(照射时间均为 5min)对 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的影响。

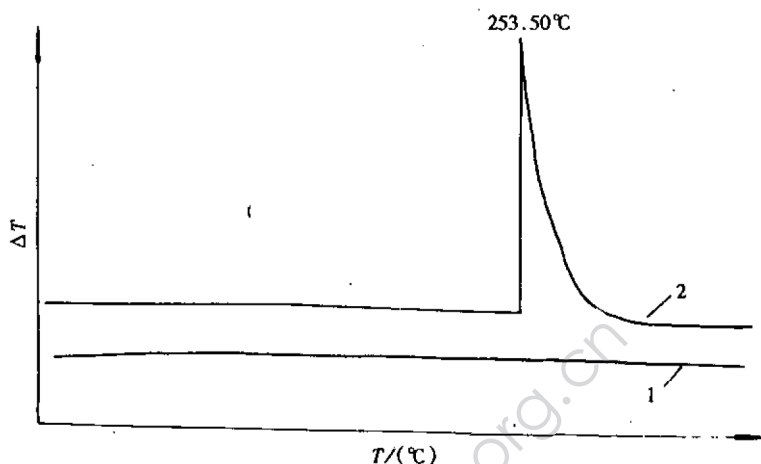


图1 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的 DTA 曲线($\beta = 10^\circ\text{C}/\text{min}$)

1——在开口样品池中的热分解; 2——在密封样品池中的热分解。

Fig.1 DTA curves of $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ at heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$

1——In open cell, 2——In sealed cell.

用 Kissinger 方程^[4]处理了上述三种样品的 DTA 曲线数据, 计算了其热分解的动力学参量: 表观活化能(E)和表观指前因子(A), 结果见表 1。

表1 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的热分解动力学参量 E 和 A

Table 1 Kinetic parameter E and A of thermal decomposition of $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

试样	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\lg A/(\text{s}^{-1})$
未经光照的样品	268.0 ± 4.5	26.8
UV 照射 5min 的样品	235.2 ± 4.5	23.5
Ar 离子激光照射 5min 的样品	251.2 ± 4.2	25.2

由表 1 结果可见, UV 照射对于 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 热分解的 E 值影响较大, 和未经 UV 照射的样品相比, 经过 UV 照射的样品热分解的 E 值下降 12.2%。而经 Ar 离子激光照射后, 样品 E 值只下降 6.3%, 该值可认为处于 E 值的误差范围内。和其它铵盐对比, $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的 E 值较大, 是 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 的 ($E = 48.1\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 5.6 倍; 是 $(\text{NH}_4\text{COO})_2$ ($E = 43.7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)^[5] 的 6.1 倍。但是该化合物的 E 值却和常见的含能材料的 E 值相近。例如环三亚甲基三硝胺(RDX)的 $E = 223.8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[6], 季戊四醇四硝酸酯(PETN)的 $E = 161.3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[6]。

HMX 是一种重要的炸药, 广泛用作火、炸药配方的组分。关于 HMX 的热分解研究已有不少报道^[7,8], 但是用 DTA 技术研究其热分解的还不多。我们在研究中发现大结晶(边长约为 0.4mm 的正方形晶体)HMX 受热后也出现迸裂, 在 DTA 的差热偶盘处发现有 HMX

的晶粒。将 HMX 大晶体研细可以在一定程度上抑制 HMX 的受热飞散。当加热速率 β 为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 时, HMX 的 DTA 热分解曲线见图 2。

比较图 1 和图 2, 发现 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 和 HMX 的 DTA 曲线外形很相似, 但 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 加速阶段的 DTA 曲线更陡峭些, 这说明这两种样品确实有相类似的热分解特性。研究还发现, 加热速率对 HMX 的 T_p 值影响不大, 表 2 中列出了粗、细颗粒 HMX 在不同加热速率时的 T_p 值, 为便于对比, 同时列出了 RDX 的 T_p 值。

由表 2 可见, 当 β 由 $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 加大到 $25.6^\circ\text{C}/\text{min}$ 时, 粗品 HMX 的 T_p 只增加了 4.3°C , 研细了的 HMX 的 T_p 值增加了 11.6°C ; 而同样 β 变化, RDX 的 T_p 值则增加了 21.4°C 。

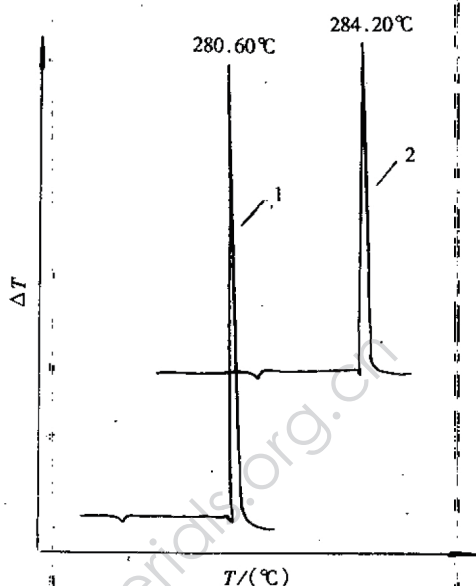


图 2 HMX 的 DTA 曲线 ($\beta = 10^\circ\text{C}/\text{min}$)

1——大晶粒 ($500 \sim 600\mu\text{m}$); 2——细粉 ($70 \sim 80\mu\text{m}$)。

Fig. 2 DTA curves of HMX at heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$

1——Large crystals ($500 \sim 600\mu\text{m}$), 2——Powder ($70 \sim 80\mu\text{m}$).

表 2 加热速率 β 对 HMX 和 RDX 的 T_p 值的影响

Table 2 Influence of β on the values of T_p for HMX and RDX

β ($^\circ\text{C}/\text{min}$)	HMX		RDX
	粗晶体	细晶体	
2.5	276.8	276.1	220.1
6.4	279.7	280.9	227.1
13.7	280.6	284.2	234.4
25.6	281.1	287.7	241.5

当 β 值变化 10 倍, 而 T_p 值变化约为 $20 \sim 40^\circ\text{C}$ 时, 用 Kissinger 方程^[4] 计算求出的 E 值才具有和等温动力学技术求出的 E 值具有相同的含义。利用表 2 中的 T_p 求出的 HMX 的 E 值及 HMX 和某些有机物机械混合物的 E 值 (见表 3) 远高于用等温技术求出的 E 值 (等温技术得到 HMX 热分解的 $E = 220.5\text{kJ}/\text{mol}$)^[6-8]。对于 HMX-TPM 来说, HMX (细)-TPM 混合物的 E 值是 HMX (粗)-TPM 的 E 值的 1.34 倍。

晶体尺寸影响晶体热分解速率的结果早为人知^[9,10]。鉴于固体热分解反应只在晶体表面进行, 所以比表面小的粗晶体热分解速率慢, 而比表面大的细颗粒的晶体分解快^[11]。但是根据表 3 的 HMX 动力学数据求出的反应速率常数 k (见表 4) 却表明, 随着温度快速

升高,出现了粗晶体反应速率加快的反常现象(HMX400℃时粗晶体的 HMX 分解反而快,其 k 为细晶体 HMX 的 10^{11} 倍,而 100℃时则细晶体分解快, k 值为粗晶体的 10^{28} 倍)。这只能以晶体热迸裂现象予以解释。

表 3 HMX 及其与某些有机化合物机械混合后热分解的 E 值

Table 3 The values of E for the thermal decomposition of HMX and some mixtures

样 品	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\lg A/(\text{s}^{-1})$
HMX(粗)	1128.0	107.2
HMX(细)	492.4	46.5
HMX(粗)-URT	848.0	80.7
HMX(粗)-TPBi	449.5	44.6
HMX(粗)-TPC	743.4	70.7
HMX(粗)-TPM	457.2	43.1
HMX(细)-TPM	613.8	57.8
HMX(细)-BIP	705.4	66.2

注:URT——氨基甲酸酯,TPBi——三苯基铋,TPC——三苯甲醇,TPM——三苯甲烷,
BIP——联苯。

表 4 HMX 的反应速率常数

Table 4 The values of k for HMX

样 品	温度/ $(^{\circ}\text{C})$		s^{-1}
	100	400	
粗 HMX	1.86×10^{-51}	4.29×10^{19}	
细 HMX	3.96×10^{-23}	2.09×10^8	

综上所述,可以认为不论是单一的 HMX(粗颗粒还是粉末)还是其与有机物的混合物热分解时,在非密闭条件下都存在热迸裂现象,这与 50 年前 Prout-Tompkins 发现的 NH_4MnO_4 的热分解性质类似。

对比 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 和 HMX 的热迸裂,可以认为前者比 HMX 的热迸裂更为强烈,只有用密封样品池才能研究其反应动力学,而 HMX 的迸裂激烈程度较低,用开口样品池也可以研究其分解动力学,不过其表观动力学参量变化较大。

4 结 论

$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 和 HMX 受热分解时,在敞开空间条件下均有热迸裂现象发生。这种热迸裂特性可能会使其具有某些应用价值。

参 考 文 献

- 1 Prout E, Tompkins F. Trans Faraday Soc., 1944, 40: 48
- 2 薛明. 卤化银-重铬酸盐明胶全息材料的光谱增感及增感剂的热分解[硕士论文]. 北京理工大

- 学,1988.
- 3 主秀双,云主惠,松全才.化工通讯,1981(2): 27~28
- 4 Kissinger H E. Anal. Chem,1957(29): 1702
- 5 金韶华,晁代涛,松全才.碳酸铵、草酸铵、硝酸铵、草酸的热分解(待发表).
- 6 奥尔洛娃 E Yu. 奥克托今——热稳定炸药. 欧育湘译. 北京:国防工业出版社,1981.
- 7 松全才,王鹏. 含能材料学. 北京:北京理工大学出版社,1991.
- 8 金韶华,松全才. 含能材料, 1994,2,(3): 36~39
- 9 Gomer W E. Chemistry of the Solid State. London: Butter-Worth Sci. Publication,1955.
- 10 Boldiriev V V. Method for Investigation of Thermal Decomposition Kinetics of Solids. Tomsk: Press of Tomsk University,1958.
- 11 松全才. 高氯酸铵及其与某些有机混合物的热分解[技术科学副博士论文]. 莫斯科门捷列夫化工学院,1961.

THERMAL DECOMPOSITION OF AMMONIUM BICHROMATE AND HMX

—A SUPPLEMENT TO PROUT-TOMPKINS EFFECT

Jin Shaohua · Xue Ming · Song Quancai

(College of Chemical Engineering and Materials, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

ABSTRACT The thermal decomposition of ammonium bichromate $[(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7]$ and cyclotetramethylenetetranitramine (HMX) were experimentally studied. It was observed that this mixture decomposed with thermal splitting. The DTA curves show a quite steep appearance. This thermal splitting behavior makes their kinetic parameters of thermal decomposition anomalous compared with those of other materials.

KEYWORDS cyclotetramethylenetetranitramine (HMX), DTA, $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, thermal decomposition.



作者简介 金韶华(Jin Shaohua), 1986年毕业于西北大学化学系, 1992年毕业于北京理工大学, 获硕士学位。现在北京理工大学化工与材料学院任教, 讲师, 从事火炸药性质研究。